# Ueber eine neue Bildungsweise der ätherschwefligsauren Salze und die Einwirkung des Jodäthyls auf Zweifach-Schwefeläthyl.

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

**Doctorwürde der Naturwissenschaft**

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

**Karl Bender**
aus Darmstadt.

---

Tübingen, 1866.
Druck von Heinrich Laupp.

Vorliegende Arbeiten wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt, dem ich für seine freundliche Unterstützung vielmals danke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0048

# Ueber eine neue Bildungsweise und die Constitution der Aethyldithionsäure [1]).

Die Aethyldithionsäure wurde zuerst von Löwig und Weidmann (1839) durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Mercaptan erhalten [2]). Diese Chemiker stellten nach ihren Analysen die Formel $C_4H_6S_2O_5$ für die Säure auf. Kopp [3]), welcher die Säure später auch aus Mercaptan darstellte und untersuchte, behielt diese Formel bei, obgleich die Resultate seiner Analysen etwas verschieden sind von denen, welche Löwig und Weidmann angeben. Gerhardt und Laurent stellten zuerst die richtige Zusammensetzung fest, indem sie der Säure die Formel $C_4H_6S_2O_6$ gaben, und hiermit stimmen die Analysen von Kopp ziemlich genau.

Die Bildung der Aethyldithionsäure aus Mercaptan ist nicht die einzige. Muspratt lehrte ihre Darstel-

1) In dieser Abhandlung sind wesentlich die neueren Atomgewichte (C = 12 S = 32 O = 16) gebraucht und nur da, wo ältere Theorieen erläutert werden, gelten dieselben Zeichen für die älteren Atomgewichte.

2) Pogg. Annal. Bd. 47. S. 153.
» » » 49. » 329.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35. S. 346.

lung aus Zweifach-Schwefelaethyl und Schwefelcyanaethyl durch Oxydation mit Salpetersäure.

Ueber die Constitution dieser Säure hat Kolbe drei verschiedene Ansichten entwickelt.

Nach der ersten Ansicht [1]) erhielt sie den Namen Aethyldithionsäure, der ihr auch geblieben ist. Kolbe nimmt hier an, der Schwefel befinde sich in demselben Verhältniss an Sauerstoff gebunden, wie diess bei der Dithionsäure der Fall ist, und hiermit sei Aethyl in einer eigenthümlichen, sogenannten gepaarten Weise vereinigt. Ihre Formel wäre also: $HO(C_4H_5)S_2O_5$. Mit der Einführung der neuen Atomgewichte musste diese Ansicht fallen, denn nun ist eine solche Theilung des Sauerstoffs nicht denkbar.

Die zweite Ansicht [2]) entstand in dem Gedanken, dass Schwefel ebenso zusammengesetzte Radicale durch Vereinigung mit Alcoholradicalen bilden könne, wie diess Arsen, Antimon und noch andre Körper thun. Kolbe nimmt daher in der Aethyldithionsäure das gepaarte Radical $(C_4H_5)S_2$ an und betrachtet die Säure nur als Oxydationsstufe dieses zusammengesetzten Radicals.

Auf die dritte Ansicht [3]) wurde Kolbe geführt durch das Verhalten der Säure gegen Salpetersäure, wodurch sie gar nicht verändert wird; er nahm daher an, es müsse der Schwefel schon in der höchsten Oxydationsstufe in ihr enthalten sein. Kolbe betrachtete demgemäss die Aethyldithionsäure als ein Derivat der Schwefelsäure $S_2O_6$ und trennte die sechs Sauerstoff

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 54. S. 174.
2) Handwörterbuch Bd. 5. S. 254.
3) Kolbe, Lehrb. Bd. II. S. 745.

in $O_4 + O + O$, wovon ein O durch $C_4 H_5$ vertreten wurde. Eine solche Trennung des Sauerstoffs ist nun, nach den neueren Atomgewichten, wieder nicht denkbar. Kolbe nennt diese Säure Aethylsulfonsäure und die isomere Aethylaetherschweflige Säure wäre nach ihm noch darzustellen.

Gmelin [1]) sah die Aethyldithionsäure als ein Derivat der schwefligen Säure an, und gab ihr die Constitutionsformel $C_4 H_6 O_2$, $2SO_2$, welche in typische Schreibweise übertragen, die Form $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 . H \\ SO \end{matrix}\right\} O_2$ annimmt.

Für die Ansicht, dass die Aethyldithionsäure wirklich ein Derivat der schwefligen Säure ist, sprach bis jetzt allein die Thatsache, dass die aethyldithionsauren Salze beim Schmelzen mit Kalihydrat schwefligsaures Kali geben.

Dieser Umstand liess vermuthen, dass es möglich sei, die Aethyldithionsäure aus schwefligsauren Verbindungen durch Einführung des Alcoholradicals Aethyl zu erhalten.

Aus diesem Grunde erhitzte ich einfach-schwefligsaures Natron, mit etwas Wasser versetzt, und Jodaethyl in zugeschmolzenen Röhren auf eine Temperatur von 130° bis 150° etwa drei Stunden lang. Der Inhalt der Röhren blieb farblos. Das Oeffnen geschah, da kein Druck vorhanden war, leicht. Der gesammte Inhalt aller Röhren wurde in Wasser gelöst und das noch unzersetzte Jodaethyl im Wasserbade abdestillirt. Die wässerige Lösung reagirte sauer und roch stark, auch noch, nachdem das Jodaethyl abdestillirt war, nach schwef-

1) Handbuch IV. S. 716.

liger Säure. Diese wurde an Baryt durch Hinzufügen von kohlensaurem Baryt gebunden, worauf die Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische überging. Der gebildete schwefligsaure Baryt, das noch nicht vollständig zersetzte schwefligsaure Natron, sowie das entstandene schwefelsaure Natron wurden durch Zusatz von Alcohol zu der Flüssigkeit niedergeschlagen. In Lösung blieb nur noch organische Substanz, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol in schönen, seideglänzenden, weissen Nadeln zeigte. Bei zusammenhängenden Massen beobachtete man Perlmutterglanz.

Eine qualitative Probe des Salzes liess Jod in ansehnlicher Menge darin erkennen; da ferner sich Schwefel vorfand, wurde die Elementaranalyse mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt unter Vorlage reducirter Kupferdrehspähne.

Abgew. Substanz = 0,3631
gefunden Wasser = 0,1170
Kohlensäure = 0,1900

Hieraus berechnet sich:

Wasserstoff = 3,58%
Kohlenstoff = 14,27%

eine Natriumbestimmung ergab:

abgew. Substz. = 0,1965
schwefels. Natron = 0,0990
Daraus Natrium = 16,32%.

Die Jodbestimmung führte zu dem Resultate:

abgew. Subst. = 0,2088
gefunden Jodsilber = 0,0710
Jod = 18,35%.

Die Schwefelbestimmung wurde in einem Silbertiegel

mit schmelzendem Kalihydrat unter Zusatz von Salpeter ausgeführt; dabei aber versäumt, den zuerst geglühten schwefelsauren Baryt wieder mit Salzsäure zu behandeln, wesshalb das Resultat etwas zu hoch ausfiel:

| | |
|---|---|
| abgew. Subst. | = 0,2166 |
| schwefels. Baryt | = 0,3100 |
| Schwefel | = 19,64% |

Die procentische Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$\left\{ NaJ + 4 \left( \begin{matrix} C_2 H_5 Na \\ SO \end{matrix} \right\} O_2 \right) \Bigg\}$$

welche erfordert:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | = 2,95 % |
| Kohlenstoff | = 14,16 % |
| Natrium | = 16,95 % |
| Jod | = 18,73 % |
| Schwefel | = 18,87 %. |

Bei der Vergleichung der entsprechenden Elemente findet man den Wasserstoff bedeutend zu hoch ausgefallen. Es hat diess seinen Grund darin, dass trotz vorgelegter Kupferdrehspähne immer noch Jod in die Chlorcalciumröhre eintrat.

Das Salz verträgt eine ziemlich grosse Hitze und krystallisirt wasserfrei. Es ist in Wasser, sowie in Alcohol leicht löslich.

Der Jodnatriumdoppelverbindung, welche bis jetzt noch unbekannt war, entspricht eine analoge Jodkaliumdoppelverbindung, welche auf dieselbe Weise erhalten wird. Eine Jodbestimmung genügte, sich davon zu überzeugen. Es fand sich darin:

Jod = 16,78 %

Die Formel

$$\left\{ KJ + 4 \left( \begin{matrix} C_2H_5K \\ SO \end{matrix} \right\} O_2 \right)\}$$

erfordert

Jod = 16,74 %.

Die Gegenwart des Jod störte die Darstellung anderer Salze aus dieser Doppelverbindung, wesshalb alles Jod mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt wurde. Schwefelwasserstoff zersetzte in der vom Jodblei-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssig zugesetzte salpetersaure Bleioxyd und man erhielt durch Eindampfen, Verjagen der freien Salpetersäure, Abscheiden des gebildeten salpetersauren Natrons mit kochendem Alcohol und mehrmaliges Umkrystallisiren des organischen Salzes aus heissem Alcohol, wiederum glänzende Blättchen und Schüppchen in ihrem Aeusseren denen der Jodnatriumdoppelverbindung gleichend.

Dieses so erhaltene aethyldithionsaure Natron ist schwer löslich in kaltem Alcohol und verträgt eine ausserordentlich hohe Temperatur, indem es noch nicht bei 250° zersetzt wird. Alle diese Eigenschaften kommen auch dem von Löwig und Weidmann beschriebenen aethyldithionsauren Natron zu. Ich selber stellte es aus Zweifach-Schwefelaethyl dar. Die angewandte Salpetersäure war mässig verdünnt. Sie befand sich in einer, mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte, in welche aus einem Scheidetrichter tropfenweise Zweifach-Schwefelaethyl floss. Die Oxydation wurde durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt. Die hierbei gleichzeitig entstandene Schwefelsäure ward an Baryt durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt gebunden. Aus

dem Filtrat krystallisirte leicht und ziemlich rein der aethyldithionsaure Baryt, dem jedoch auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer noch ein Geruch nach Zweifach-Schwefelaethyl anhaftete. Aus dem Barytsalz war die Darstellung des Natronsalzes durch Zusatz von kohlensaurem Natron leicht. Auch das von mir so dargestellte Natronsalz bewies sich als identisch mit dem aus der Jodnatriumdoppelverbindung erhaltenen.

Das Barytsalz, dargestellt aus der Jodnatriumdoppelverbindung, sollte ein weiterer Beleg für die Identität beider, auf ganz verschiedenem Wege dargestellten Säuren sein. Nachdem aus der Doppelverbindung das Natronsalz erhalten war, verwandelte ich das Natron durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron, fügte Alcohol zu, wodurch die freie Säure nebst überschüssiger Schwefelsäure in Lösung ging, während das schwefelsaure Natron ungelöst zurückblieb. Beim Behandeln mit kohlensaurem Baryt entstand schwefelsaurer Baryt nebst dem organischen Barytsalz. Nach dem Abfiltriren und Eindampfen krystallisirte es in schönen, dem äusseren Ansehen nach, rhombischen Tafeln. Diese vertragen auch eine sehr grosse Hitze, ehe eine Zersetzung erfolgt. Bei sehr starkem Erhitzen schwärzen sie sich und entwickeln unangenehm brenzlich riechende Gase. Eine Wasserbestimmung gab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| abgew. Subst. | = 2,1703 |
| bei 160° getrocknet | = 1,9989 |
| Gewichtsverlust | = 0,1714 |

gibt in Procenten 8,9, was nahezu einem Molecül-Wasser 9,2 % entspricht.

Zur Barytbestimmung wurde angewandt: Substz. = 0,5622.

Mit Schwefelsäure in einem Platintiegel befeuchtet, vorsichtig erhitzt, die Temperatur allmählig bis zur Glühhitze gesteigert, wurde schwefelsaurer Baryt = 0,3724 erhalten. Dieses, berechnet auf Barium, giebt 0,2188 = 38,94% die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_5 Ba \\ S O \end{matrix}\right\} O_2 \text{ verlangt } 38{,}59\ \%.$$

Löwig und Weidmann haben in diesem Salz 5,19 % Wasser gefunden, Kopp 5,49 %.

Wenn nun schon die Uebereinstimmung einiger wenigen Salze mir geringen Zweifel lässt über die Identität besagter Säuren, so musste dieser ganz gehoben sein, wenn es gelungen war, jene charakteristische Jodnatriumdoppelverbindung aus der durch Oxydation des Zweifachschwefelaethyl erhaltenen Säure zu bilden. Es gelang leicht durch Zusammenbringen von Jodnatrium mit einer alcoholischen Lösung von aethyldithionsaurem Natron. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alcohol erhielt ich ein schönes seideglänzendes Salz von weisser Farbe. Die Jodbestimmung entsprach der Formel

$$\left.\begin{matrix} \\ Na\,S + 4\left( \begin{matrix} C_2 H_5 Na \\ S O \end{matrix} \right\} O_2 \right) \end{matrix}\right\} \text{ welche } 18{,}7\ \%\ \text{Jod}$$

erfordert, während meine Bestimmung 18,3 % gab.

Mangel an Material hinderten die weitere Ausführung dieser Arbeit, denn die Ausbeute war ungeachtet der 40 Röhren, welche ich erhitzte, eine bescheidene.

Mit Kalihydrat, in einem Röhrchen geschmolzen, verwandeln sich auch die von mir dargestellten aethyldithionsauren Salze in schwefligsaures Kali, durch die

Einwirkung der Salpetersäure geben sie keine Schwefelsäure.

Nach dem Vorhergehenden müssen wir sagen: „die Aethyldithionsäure ist ein Derivat der schwefligen Säure.“ Legt man die Typentheorie zu Grunde, so wird sie abgeleitet von dem doppelten Typus Wasser. Das Radical der schwefligen Säure nimmt den Platz von zwei Wasserstoffatomen ein; ein Atom Wasserstoff wird vertreten durch das Alcoholradical Aethyl, ein andres bleibt frei und kann leicht durch Metalle ersetzt werden.

---

## Aethylenschweflige Säure. Disulfaetholsäure.

Die im Vorhergehenden beschriebene Bildungsweise der Aethyldithionsäure veranlasste mich, dieselbe Reaction auch auf die mehratomigen Alcoholradicale anzuwenden.

Man kennt mehrere, der Aethyldithionsäure analoge Verbindungen zweiatomiger Alcoholradicale, namentlich die Methionsäure (methylenschweflige Säure), und die Disulfätholsäure (äthylenschweflige Säure).

Diese von Hofmann und Bukton entdeckte Säure wurde bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Propionamid oder Propionitril erhalten. Die Zersetzungsgleichung hierfür ist:

Propionitril — Disulfaetholsäure

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 2SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = NH_3 + \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ SO \\ SO \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + CO_2$$

Durch Oxydation des Schwefelcyanaethyls erhielt sie Buff, und Werner sowie Husemann[1]) stellten sie durch Behandlung von Aethylenmercaptan und Aethylensulfocarbonat mit Salpetersäure dar. Nach dieser letzten Methode soll die Ausbeute im Vergleich zu den vorhergehenden Angaben eine beträchtliche sein. Ich erhielt das Natronsalz dieser Säure durch Erhitzen von einfach schwefligsaurem Natron mit Aethylenbromid und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130—150°. Die Ausbeute war ausserordentlich reich.

Die Zersetzung geschah nach der einfachen Gleichung:

$$2\begin{matrix}SO\\Na_2\end{matrix}\Big\}O_2 + \begin{matrix}C_2H_4\\Br_2\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C_2H_4\\SO\\SO\\Na_2\end{matrix}\Big\}O_4 + 2\,NaBr.$$

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich das disulfaetholsaure Natron in wasserhellen, durchsichtigen Krystallen, welche beim Liegen an der Luft leicht verwitterten.

Wasserbestimmung:

| | | |
|---|---|---|
| abgew. Substz. | = | 2,1642 |
| bei 140° | = | 1,8728 |
| Wasserverlust | = | 0,2914 = 13,4%. |

Natriumbestimmung. I.

| | | |
|---|---|---|
| abgew. Substz. | = | 0,5389 |
| gab schwefels. Natron | = | 0,3327 |
| | = | 20,02% Na. |

1 Husemann Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 126. S. 272.

II.

abgew. Substz. = 0,4889
schwefels. Natron = 0,2966
Na = 19,65 %

Disulfaetholsaures Natron enthält 19,65 Na.

Die Schwefelbestimmung wurde in einem Silbertiegel vorgenommen und die abgewogene Substanz mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen. Da bei der Gegenwart salpetersaurer Salze beim Fällen mit Chlorbarium immer noch salpetersaurer Baryt mit niederfällt, war es nöthig, den schon geglühten und gewogenen schwefelsauren Baryt mit Salzsäure zu behandeln, abzufiltriren und wieder zu wägen.

abgew. Substz. = 0,2072
schwefels. Baryt = 0,4119
S = 27,30

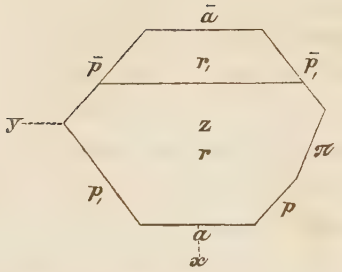
Disulfaetholsaures Natron enthält 27,35 % S.

Die Formel des krystallisirten Natronsalzes ist hiernach:

$C_2 H_4 Na_2 S_2 O_6 + 2 H_2 O$, welche 13,33 % Krystallwasser verlangt.

Die Bestimmung der Krystallform dieses Salzes wurde von Herrn Professor Dr. Reusch ausgeführt, dem ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Die Krystalle gehören dem ein und eingliedrigen System an. Von oben gesehen, zeigen sie sich, wie in folgender Figur. Ihre Stellung ist so gewählt, dass die y Achse von links nach rechts, die x Achse von vornen nach hinten, die z Achse von oben nach unten geht.




Die gemessenen Winkel sind:

$pp' = 103^0\ 20'$ $pr = 76^0\ 40'$ $\bar{p}r' = 73^0\ 50'$

$rr' = 49^0\ 16'$ $p'r = 73^0\ 30'$ $\bar{p}'r' = 76^0\ 12'$

Daraus berechnen sich die Achsenwinkel:

$x, y = 88^0\ 50{,}4'$

$x, z = 89^0\ 50{,}6'$

$y, z = 88^0\ 11{,}2'$

Das Verhältniss der Achsenlängen ist:

$x : y : z = 1{,}21 : 1 : 0{,}47.$

Die verschiedenen an den Krystallen vorkommenden Flächen sind ausgedrückt durch die Symbole:

$$(x)(y)(z)$$

$p = (1, \bar{1}, 0)$

$p, = (1, \bar{1}, 0)$

$r = (1, 0, 1)$

$r, = (\bar{1}, 0, 1)$

Die mit $\pi$ bezeichnete Fläche kam nur an einigen Krystallen vor, wo sie dann immer hemiedrisch auftritt. Die dem Hexaid angehörige Fläche a besitzt keinen Glanz.

Eine der optischen Achsen fällt mit der Achse (z) zusammen; die andre liegt in der Ebene z y und bildet mit der ersten optischen Achse einen Winkel von 102°.

Die Krystalle sind in Wasser nicht sehr leicht, in Alcohol unlöslich.

Obgleich Husemann dieses Salz als „Achtflächner des orthorhombischen Systems“ bezeichnet und $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser darin gefunden hat, so zweifle ich doch nicht, dass die von mir erhaltenen Krystalle mit denen von Husemann identisch sind. Husemann scheint die Krystalle nicht gemessen zu haben und dem äusseren Habitus nach unterscheiden sie sich wenig von rhombischen Krystallen.

Die disulfaetholsauren Salze werden durch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen in der Weise zerlegt, dass Schwefelwasserstoff entweicht. Es bildet sich hierbei ein krystallinischer Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt wurde.

Nach der Art der Darstellung muss man der Disulfaetholsäure die schon bekannte Constitutionsformel

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_4 \\ S\;O \\ S\;O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ geben.}$$

Auch die Entstehung derselben aus Propionitril und Schwefelsäure, welche unter Oxydation eines Theils des Kohlenstoffs zu Kohlensäure erfolgt, zeigt, dass darin nicht mehr Schwefelsäure, sondern schweflige Säure enthalten ist.

---

## Einwirkung des Jodaethyls auf Zweifach-Schwefelaethyl.

Durch die Einwirkung von Jodaethyl auf Einfach-Schwefelaethyl fand v. Oefele (Ann. Ch. Bd. 132. S. 82) die merkwürdige Verbindung Triaethylsulfinjodür $\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\}\\\}\\|\end{matrix}\begin{matrix}S\\\\J\end{matrix}$ welche geradezu eine Vereinigung zweier gesättigten Verbindungen vorstellt. Nicht ohne Interesse schien die Untersuchung der Einwirkung des Jodaethyl auf Zweifach-Schwefelaethyl zu sein. Ich brachte desshalb Jodaethyl und Zweifach-Schwefelaethyl nebst etwas Wasser in eine Röhre, schmolz diese zu und erhitzte sie auf eine Temperatur von 130 bis 150 Grade. Nach dem Erkalten wurden drei Schichten, deutlich von einander geschieden, beobachtet. Die oberste war schwach gelblich, die mittlere röthlich, die unterste tief schwarz gefärbt und sehr dickflüssig. Bei andren Röhren, welche auch mit Zweifach-Schwefelaethyl, Jodaethyl und Wasser gefüllt, der nämlichen Temperatur ausgesetzt wurden, zeigten sich immer wieder drei Schichten von verschiedner Färbung, nur war ihre gegenseitige Lagerung eine andre. Die oberste erschien nunmehr dunkler gefärbt, die mittlere war hell-gelb, die untere schwarz und zähflüssig. Die Art der Lagerung war abhängig von dem Verhältniss des Jodaethyls zu Zweifach-Schwefelaethyl, welche man der Einwirkung ausgesetzt hatte. War Jodaethyl im Ueberschuss vorhanden, so zeigte sich die erste Lagerungsweise. War dagegen Jodaethyl

nicht im Ueberschuss vorhanden, dann beobachtete man die zweite Lagerungsweise.

Die Einwirkung des Jodaethyl auf Zweifach-Schwefelaethyl ward auch bei Gegenwart von Alcohol vorgenommen. Der Inhalt der Röhren zeigte sich nach dem Erkalten als eine röthlichbraune homogene Flüssigkeit. Nach Zusatz von Wasser traten aber wieder jene drei Schichten auf und zwar war ihre gegenseitige Lagerung in der nämlichen Weise abhängig von dem Verhältniss des Jodaethyls zu Zweifach-Schwefelaethyl.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte, welche entstanden waren bei Anwendung einer geringeren Menge Jodaethyl, wurde zuerst vorgenommen.

Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Alle gleichartigen Schichten wurden gesammelt und jedes Product für sich behandelt.

Nachdem die obere Schichte durch Chlorcalcium getrocknet war, unterwarf man sie einer Destillation, welche im Wasserbad vorgenommen wurde. Da das Uebergehen der Dämpfe erst bei starkem Kochen des Wassers begann, so musste man daraus schliessen, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit wenig unter dem des Wassers liege. Die Elementaranalyse des Destillats geschah mit chromsaurem Bleioxyd.

angew. Substz. = 0,1222
$C O_2$ = 0,2311
$H O$ = 0,1276

daraus berechnet sich

Kohlenstoff = 51,5 %
Wasserstoff = 11,6 %

Diese Angaben stimmen mit dem % Gehalte des

Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dem Einfach-Schwefelaethyl annähernd überein, so dass man die Flüssigkeit, welche die obere Schichte ausmacht, als Einfach-Schwefelaethyl der Hauptsache nach ansehen muss. Ihre braune Färbung rührte her von freiem Jod.

Die mittlere schwach gelb gefärbte wässerige Schichte wurde eingedampft. Es schieden sich hierbei ölige Tröpfchen ab von ganz demselben Aussehen, wie die, welche die unterste Schichte bilden. Nachdem die überstehende Flüssigkeit von den Oeltröpfchen getrennt war, wurde sie mit salpetersaurem Silberoxyd so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von Jodsilber entstand. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zersetzte sich theilweise beim Eindampfen. Es schied sich Schwefelsilber ab, dabei erinnerte der Geruch der Flüssigkeit widerlich an saure Milch. Nachdem einige Male von dem sich absetzenden Schwefelsilber abfiltrirt worden war, konnte man die Flüssigkeit ohne bemerkbare Zersetzung ziemlich weit eindampfen. Sie wurde alsdann mit Salzsäure versetzt, von dem entstandenen Chlorsilber abfiltrirt und Platinchlorid im Ueberschuss hinzugefügt. Im Vacuum verdunstet, bildeten sich nach Verlauf einiger Wochen schöne rothe Krystalle, welche dem zwei- und eingliedrigen System angehörten. Sie bestanden grösstentheils einfach aus einer Säule mit schiefer Endfläche. Auf einer zu den Seitenkanten senkrechten Ebene projicirt, bestände daher die Figur einfach aus drei sich schneidenden Linien, von welchen beide der Säule angehörige, durch die dritte in gleicher Entfernung vom Durchschnittspunkte geschnitten werden.

Die Krystalle sind in Wasser leicht, in Alcohol

und Aether wenig löslich. Beim Erhitzen blähen sie sich auf, färben sich dabei schwarz unter Entbindung eines unangenehmen, an angebrannten Kautschuk erinnernden Geruchs.

Die Platinbestimmung geschah im Platintiegel durch einfaches Erhitzen.

angewandte Substanz = 0,1436.
metallisches Platin = 0,0427
Platin = 29,59%.

Bezüglich der Eigenschaften und der Zusammensetzung stimmt diese Verbindung mit der von Dehn genauer beschriebenen Platindoppelverbindung,

Triaethylsulfin-Platinchlorid $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ \\ Cl \end{matrix} + PtCl_4$

überein, worin von ihm 30,01 % Platin gefunden wurde.

Aus dieser Verbindung müssen wir schliessen, dass die mittlere wässerige Schichte aus Triaethylsulfinjodür besteht. Es konnte nicht direkt durch Eindampfen erhalten werden, da eine Lösung von Triaethylsulfinjodür, welche freies Jod enthält, beim Eindampfen immer ein Hyperjodid in Gestalt öliger Tröpfchen abscheidet. Diese Eigenthümlichkeit wurde auch von Dehn beobachtet.

Die unterste Schichte wurde mit Quecksilber bis zur völligen Entfärbung geschüttelt. Sie vereinigte sich damit unter Wärmeentwicklung. Aus dem alcoholischen Auszug krystallisirte ein Salz in glänzenden hellgelben Blättchen. Es ist in Wasser wenig, leicht in warmem Alcohol löslich, schmilzt bei etwa 95° und verflüchtigt sich wenige Grade über 100. Qualitative Untersuchungen wiesen das Vorhandensein von Quecksilber, Schwefel

und Jod nach. In seinen Eigenschaften gleicht dieser Körper ganz der von Dehn beschriebenen Verbindung Triaethylsulfin-Quecksilberjodid.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ \\ J \end{matrix} \quad + \; Hg\ J_2$$

Da nun bei Behandlung der untersten Schichte mit Quecksilber nur die gelblichen Krystalle dieser Verbindung sich zeigten ohne Beimengung von Jodquecksilber, so lässt sich daraus schliessen, dass die unterste Schichte ein Hyperjodid ist, welches 3 Aeq. Jod enthält und eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie das Tetraethylammoniumtrijodid.

Das Triaethylsulfintrijodid lässt sich leicht darstellen durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Triaethylsulfinjodür. Es scheiden sich bei Gegenwart von Wasser tief gefärbte ölige Tröpfchen ab, welche in ihren Eigenschaften ganz der unteren Schichte gleichen. Sie verflüchtigen sich nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbad und reagiren alkalisch beim Versetzen mit überschüssigem Silberoxyd.

Man hat somit in dem Jod ein Mittel, Triaethylsulfin aus einer wässerigen Lösung zu entfernen und von andren auch in Wasser löslichen Verbindungen zu trennen [1]).

Nach den im Vorhergegangenen beschriebenen Versuchen war es möglich, die Gleichung, nach welcher die Umsetzung erfolgte, festzusetzen.

---

1) Trimethylsulfinjodür zeigt ganz dasselbe Verhalten.

$$2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S_2 + 7\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} = 2\Bigg\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S\Big|\begin{matrix}\\\\J_3\end{matrix}\Bigg\}$$

$$+\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S\Big|\begin{matrix}\\\\J\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodaethyl, wobei die andre Lagerung der Schichten (obere hellgelb, zweite röthlich-braun, untere schwarz) auftrat, haben sich folgende Zersetzungsproducte gebildet.

Die oberste helle wässerige Schichte besteht aus einer Lösung von Triaethylsulfinjodür.

Die mittlere Schichte ist noch unzersetztes Jodaethyl, von etwas freiem Jod röthlich gefärbt. Sie destillirte im Wasserbade leicht über. Das Destillat enthielt keinen Schwefel.

Die unterste Schichte zeigte von der, bei der anderen Zersetzung erhaltenen keinen Unterschied.

Die Zersetzung erfolgt in dem letzteren Falle nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S\Big|\begin{matrix}\\\\J\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S\Big|\begin{matrix}\\\\J_3\end{matrix}$$